

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 63/688	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/45055 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. September 1999 (10.09.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/01428	(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 5. März 1999 (05.03.99)	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 198 09 948.7 7. März 1998 (07.03.98)	DE	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BEIERS-DORF AG [DE/DE]; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE). CLARIANT GMBH [DE/DE]; D-65926 Frankfurt am Main (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): DETERT, Marion [DE/DE]; Paul-Dierroff-Weg 48A, D-22455 Hamburg (DE). KOLLER, Andreas [DE/DE]; Randersweide 26A, D-21035 Hamburg (DE). LÖFFLER, Matthias [DE/DE]; Hohe Kanzel Strasse 14, D-65527 Niedernhausen (DE). MEES, Bernhard [DE/DE]; Gräfliche Strasse 33, D-65817 Eppstein (DE). MORSCHIHÄUSER, Roman [DE/DE]; Watfordstrasse 20A, D-55122 Mainz (DE). TUROWSKI, Angelika [DE/DE]; Parkstrasse 40, D-65779 Kelkheim (DE).		
(74) Gemeinsamer Vertreter: BEIERSDORF AG; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE).		
(54) Title: SULFONATED COMB POLYMERS AND PREPARATIONS, ESPECIALLY HAIR COSMETIC PREPARATIONS BASED ON SUCH SULFONATED COMB POLYMERS		
(54) Bezeichnung: SULFONIERTE KAMMPOLYMERE UND ZUBEREITUNGEN, INSbesondere HAARKOSMETISCHE ZUBEREITUNGEN AUF DER GRUNDLAGE VON SOLCHEN SULFONIERTEN KAMMPOLYMEREN		
(57) Abstract		
The invention relates to water soluble and/or water dispersible comb polymers comprised of a polymer main chain and polyester lateral branches which contain sulfone groups and which are linked to said polymer main chain via ester groups.		
(57) Zusammenfassung		
Wasserlösliche und/oder wasserdispersierbare Kammpolymere, bestehend aus einer Polymerhauptkette und mit dieser Polymerhauptkette über Estergruppen verknüpften sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarmen.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
RJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KR	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	R	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Eestiand						

Beschreibung

Sulfonierte Kammpolymere und Zubereitungen, insbesondere haarkosmetische Zubereitungen auf der Grundlage von solchen sulfonierten Kammpolymeren

Die vorliegende Erfindung betrifft neue sulfonierte Kammpolymere und Zubereitungen, welche sulfonierte Kammpolymere enthaltend. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung haarkosmetische Wirkstoffe und Zubereitungen zur Festigung, Formgebung, Kräftigung und Strukturverbesserung der Haare.

Eine ansprechend aussehende Frisur wird heute allgemein als unverzichtbarer Teil eines gepflegten Äußeren angesehen. Dabei gelten aufgrund aktueller Modeströmungen immer wieder Frisuren als chic, die sich bei vielen Haartypen nur unter Verwendung bestimmter festigender Wirkstoffe aufbauen bzw. für einen längeren Zeitraum aufrechterhalten lassen.

Aus diesen Gründen werden seit geraumer Zeit teils Haarpflegekosmetika verwendet, welche dazu bestimmt sind, nach Einwirken aus dem Haar wieder ausgespült zu werden, teils solche, welche auf dem Haar verbleiben sollen. Letztere können so formuliert werden, daß sie nicht nur der Pflege des einzelnen Haars dienen, sondern auch das Aussehen der Haartracht insgesamt verbessern, beispielsweise dadurch, daß sie dem Haar mehr Fülle verleihen, die Haartracht über einen längeren Zeitraum fixieren oder seine Frisierbarkeit verbessern.

Die Eigenschaft der Fülle wird einer Frisur beispielsweise zugeschrieben, wenn das Haar nach der Behandlung nicht flach auf der Kopfhaut aufliegt und gut frisierbar ist.

Die Eigenschaft des Volumen wird einer Frisur beispielsweise zugeschrieben, wenn das Haar nach der Behandlung Fülle und Sprungkraft aufweist.

Die Eigenschaft des Body's wird einer Frisur beispielsweise zugeschrieben, wenn das Haarvolumen selbst unter äußerer, störenden Einflüssen groß bleibt.

Festigende Wirkstoffe, bei denen es sich in der Regel um polymere Verbindungen handelt, können in übliche Haarreinigungs- oder -konditioniermittel eingearbeitet werden. In vielen Fällen ist es aber vorteilhaft, sie in Form spezieller Mittel wie Haarfestiger oder Haarsprays anzuwenden.

Es gibt nun in jüngster Zeit eine Reihe von Entwicklungen auf dem Haarkosmetikgebiet, die einen Bedarf an neuartigen festigenden Wirkstoffen bzw. neuen Formulierungsformen geweckt haben. Viele dieser Entwicklungen beruhen dabei nicht auf anwendungstechnischen Nachteilen oder Unzulänglichkeiten der bekannten Mittel, sondern z.B. auf Umweltschutz-Gesichtspunkten, gesetzlichen Auflagen oder anderen "nicht-technischen" Ursachen.

So wird insbesondere verstärkt ein Übergang von Mitteln auf Basis flüchtiger organischer Verbindungen (sogenannter „volatile organic compounds“ oder auch kurz: VOC's), z.B. Alkoholen, zu Mitteln auf wässriger Basis angestrebt.

Der Stand der Technik lässt es aber an Wirkstoffen (Polymeren) und Zubereitungen mangeln, welche den vorab genannten Anforderungen entsprechen. Die Haartracht fixierende Zubereitungen des Standes der Technik enthalten beispielsweise in der Regel Bestandteile (synthetische oder natürliche Polymere), welche Gefahr laufen, bei teilweisen oder vollständigen Ersatz leichtflüchtiger organische Bestandteile durch Wasser eine signifikante Beeinträchtigung der Produkteigenschaften zu erfahren, was oft durch geschickte Formulierung kompensiert werden muß. Zudem zeichnen sich die fixierenden Zubereitungen des Standes der Technik häufig durch nur schwierig bzw. aufwendig zu formulierende Rezepturbestandteile mit ungenügender Langzeitstabilität aus, wobei dieses besonders auf Siliconederivate zutrifft, die zur Verbesserung der Flexibilität und Taktilität der Polymerfilmoberfläche eingesetzt werden.

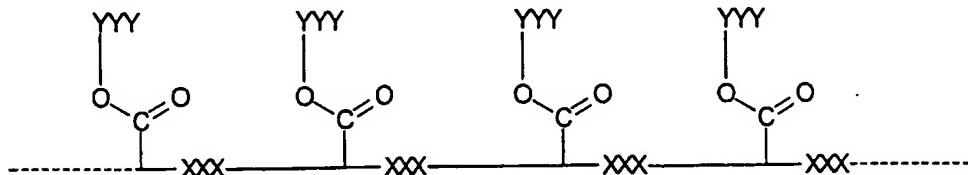
Es bestand also die Aufgabe, entsprechende Mittel zu entwickeln, die hinsichtlich der anwendungstechnischen Eigenschaften, beispielsweise dem Sprühverhalten und der Trocknungszeit bei Haarsprays, die vom Verbraucher gesteckten Erwartungen erfüllen

und gleichzeitig einen reduzierten Anteil an flüchtigen organischen Verbindungen aufweisen, ohne daß die elementaren Eigenschaften des Polymerfilms auf den Haaren, wie z.B. Klarheit/Tranparenz, Oberflächentaktilität, Glanz, Elastizität und Auswaschbarkeit negativ beeinflußt werden und die Verarbeitbarkeit der Formulierungsbestandteile einfach und unproblematisch ist.

Es wurde nun gefunden, und darin liegt die Lösung der Aufgaben begründet, daß wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Kammpolymer, bestehend aus einer Polymerhauptkette und mit dieser Polymerhauptkette über Estergruppen verknüpften sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarmen die Nachteile des Standes der Technik beseitigen oder zumindest mindern.

Die erfindungsgemäßen Kammpolymerze zeichnen sich sowohl durch gute Wasser- und Alkoholverträglichkeit als auch durch günstige Filmeigenschaften und hohem Netzvermögen aus. Zudem sind sie einfach zu formulieren.

Die Grundstruktur der erfindungsgemäßen Kammpolymer folgt im wesentlichen dem folgenden Schema:



Dabei bedeuten die miteinander verbundenen Gruppierungen mit der Bezeichnung XXX den Grundkörper eines Polymerrückgrates, an welchem über Esterfunktionen Molekülgruppierungen verbunden sind, welche die Bezeichnung YYY tragen. Die Molekülgruppierungen YYY stellen sowohl die vollständigen sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarme der erfindungsgemäßen Kammpolymer dar, können aber auch andere Molekülgruppierungen darstellen.

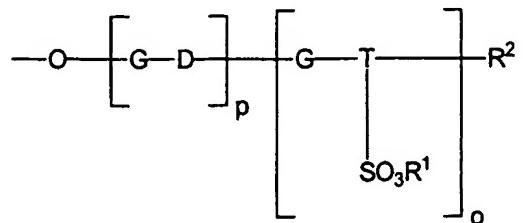
Dabei besteht die polymere Hauptkette der erfindungsgemäß eingesetzten Kammpolymer bevorzugt aus:

- a) polymeren aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäuren bzw. deren Derivaten wie beispielsweise Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und deren Ester (Ester der beiden Säuren mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit C₁ bis C₂₂), Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Polynorbonensäure. Die mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Polycarbonsäure können zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen wobei der Bereich von 2.000 - 100.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet.

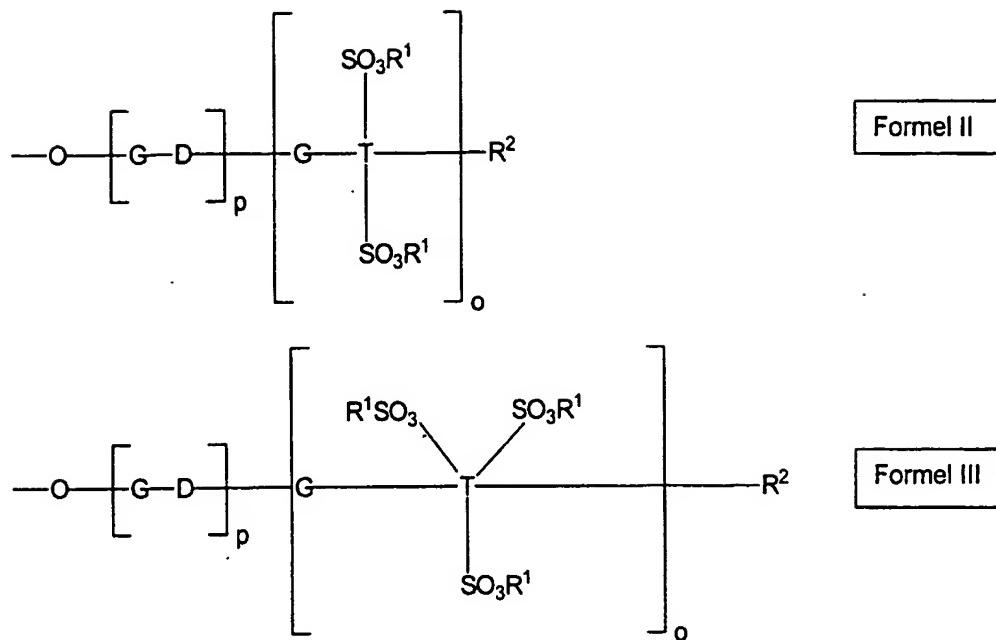
Die mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Polycarbonsäure können zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen wobei der Bereich von 2.000 - 100.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet.

Die Anbindung der Polyester-Seitenketten erfolgt über eine Estergruppe, die durch die Reaktion einer funktionellen Gruppe der Hauptkette (-COOH im Falle der Polycarbonsäuren oder -OH im Falle der Polyalkohole) mit einer entsprechenden Gruppe des Polyesters (OH im Falle der Polycarbonsäuren und COOH im Falle der Polyalkohole). Selbstverständlich können auch reaktive Derivate der eben angeführten Komponenten zur Reaktion gebracht werden (beispielsweise Anhydride, Ester, Halogenverbindungen und dergleichen mehr).

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyester können sich vorteilhaft durch folgende generische Strukturformeln auszeichnen:



Formel I

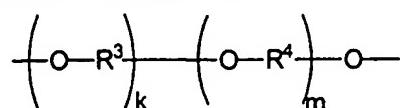


usw.

Dabei können p und o so gewählt werden, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.

Die Polyester-Seitenketten gemäß Formel I - III bestehen vorteilhaft aus:

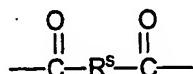
G : einer mindestens zwei endständige Sauerstoffatome enthaltende aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Organyleinheiten mit einer Kohlenstoffzahl von C_2 bis C_{22} oder Abkömmlinge eines Polyglykols der Form $\text{HO}-(\text{R}^3-\text{O})_k-(\text{R}^4-\text{O})_m-\text{H}$, entsprechend einer Organyleinheit



Die Reste R^3 und R^4 stellen Alkylenreste dar mit einer Kohlenstoffzahl von C_2-C_{22} , wobei beide Reste nicht notwendigerweise verschieden sein müssen.

Für die Koeffizienten k und m gilt: $k+m \geq 1$, wobei k und m ferner so gewählt werden können, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.

D : einer mindestens zwei endständige Acylgruppen enthaltenden aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organyleinheit mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂, wobei auch Kombinationen aus mehreren verschiedenen Säurekomponenten im beanspruchten Zielmolekül enthalten sein können, beispielsweise eine Organyleinheit des Schemas



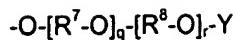
wobei R^s aromatische und lineare oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Bifunktionale Reste mit Kohlenstoffzahlen von C₂ bis C₂₂ darstellen kann.

T : eine Verbindung aus der Gruppe der mindestens zwei endständige Acylgruppen enthaltenden sulfonierten aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organylverbindungen

R¹ : Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Ammonium, Monoalkylammonium, Dialkylammonium, Trialkylammonium oder Tetraalkylammonium bedeuten kann, worin die Alkylpositionen der Amine unabhängig voneinander mit C₁ bis C₂₂-Alkylresten und 0 bis 3 Hydroxylgruppen besetzt sind.

R² : einen Molekülrest, gewählt aus den Gruppen der

- aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Aminofunktionen: (-NH-R⁵, -NR⁵₂ wobei R⁵ einen Alkyl- oder Arylrest mit C₁ bis C₂₂ darstellen kann)
- aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Monocarbonsäuregruppen: (-COOR⁶ wobei R⁶ ein Alkyl- oder Arylrest darstellt mit C₁ bis C₂₀₀)
- über Etherfunktionen verbrückten aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organylreste: (-O-R⁵)
- über Etherfunktionen verbrückenden Polyalkoxyverbindungen der Form



Die Reste R^7 und R^8 stellen vorteilhaft Alkylenreste dar mit einer Kohlenstoffzahl von $\text{C}_2\text{-C}_{22}$, wobei beide Reste nicht notwendigerweise verschieden sein müssen. Der Rest Y kann sowohl Wasserstoff als auch aliphatischer Natur mit $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ sein. Für die Koeffizienten q und r gilt: $q+r \geq 1$.

über Etherfunktionen verbrückenden einfach oder mehrfach ethoxylierten sulfonierte Organylreste oder bevorzugt deren Alkali- oder Erdalkalisalze, wie beispielsweise vorteilhaft gekennzeichnet durch die generische Strukturformel $-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_s-\text{SO}_3\text{R}^1$

mit $s \geq 1$, und wobei s ferner so gewählt werden kann, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.

Die Funktionalität der erfindungsgemäß eingesetzten Komponenten beschränkt sich natürlich nicht auf die Verwendung von OH-Gruppierungen, sondern schließt auch COOH-Endgruppierungen ein oder Mischungen von beiden, wobei auch hier gilt, daß mindestens zwei COOH-Gruppen frei im Molekül vorhanden sein müssen. Reaktive Derivate wie Anhydride, Ester, Epoxide oder Halogenide sind natürlich ebenfalls einsetzbar.

Die mittleren Molekulargewichte der erfindungsgemäßen Kammpolymeren können vorteilhaft zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen, besonders vorteilhaft zwischen 200 und 100.000 g/mol liegen wobei der Bereich von 1.000 - 30.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet, ganz besonders vorteilhaft von 5.000 - 15.000 g/mol.

Die erfindungsgemäßen Polyester werden vorteilhaft hergestellt durch Veresterung oder Umesterung der zugrundeliegenden funktionellen Alkoholkomponenten und Diolen mit den Carbonsäuren bzw. deren geeigneten Derivate (beispielsweise Alkylester, Halogenide und dergleichen mehr) in Gegenwart eines Veresterungskatalysators wie Alkalimetallhydroxide, deren -carbonate und Acetate, Erdalkalimetallocide, -hydroxide, -carbonate und -acetate sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Weiterhin kommen Titanverbindungen, wie Titanate, metallisches Zinn und organische Zinnverbindungen, wie Mono- und Dialkylzinnederivate als Veresterungskatalysatoren in Betracht. Vorzugsweise wird die Vereste-

rung/Umesterung unter Verwendung von Zinnschliff oder Titanitetraisopropylat als Katalysator durchgeführt.

Die Veresterung/Umesterung wird bevorzugt bei Temperaturen von 120 °C bis 280 °C durchgeführt, wobei der entstehende leichter siedende Kondensat (Alkohole oder Wasser) destillativ aus dem Kondensationsprodukt entfernt wird, bevorzugt unter verminderterem Druck bis zu < 0,1 mbar.

Als Edukte für das Polyestergerüst erfindungsgemäßer Kammpolymere können polymere aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Polycarbonsäuren bzw. deren Derivate wie beispielsweise Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und deren Ester (Ester der beiden Säuren mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit C₁ bis C₂₂), Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Polynorbornensäure eingesetzt werden. Die mittleren Molekulargewichte der einzelnen Polycarbonsäuren können zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen, wobei der Bereich von 2.000 - 100.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet.

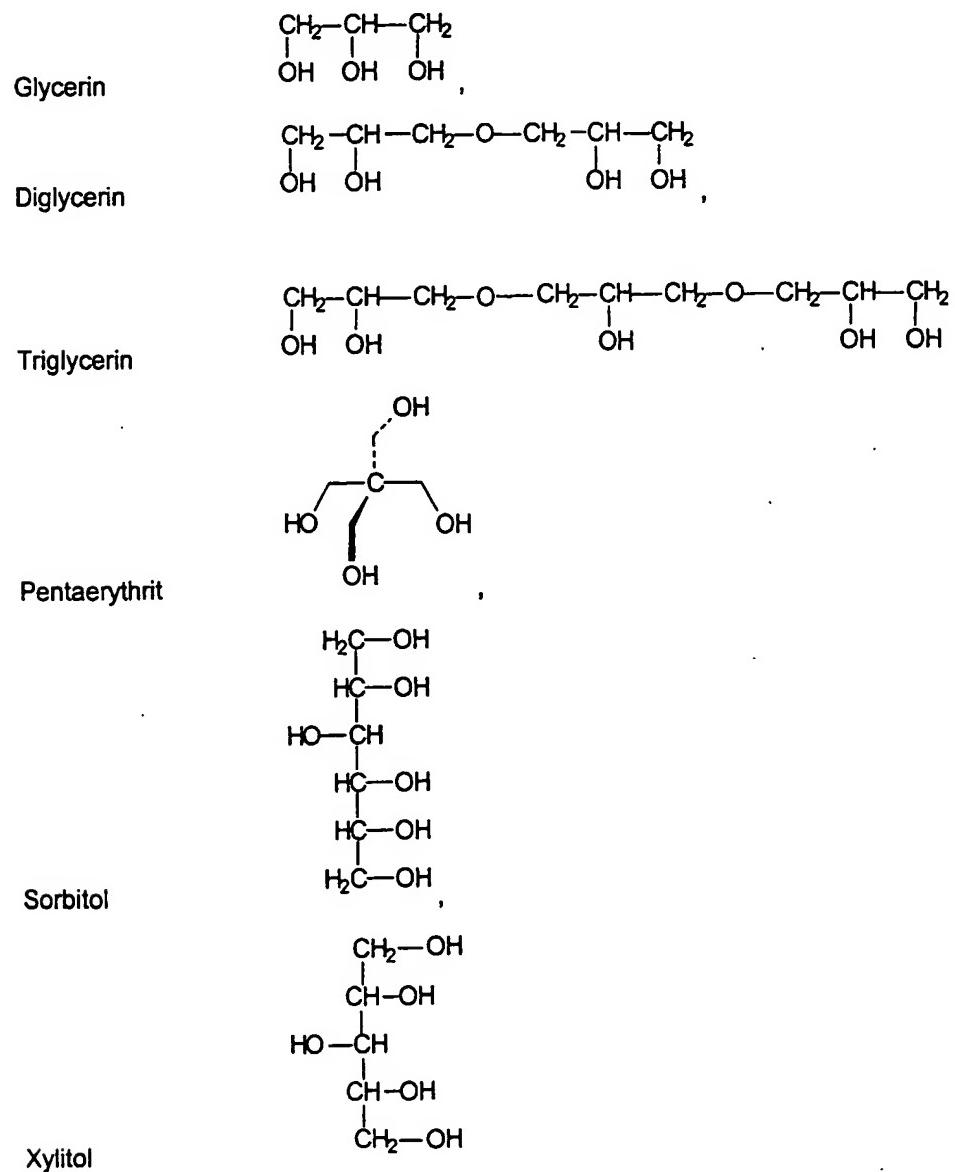
Auch statistische oder blockartige Copolymere der oben genannten Verbindungsklasse mit anderen vinylischen Monomeen wie beispielsweise Styrol, Acrylamid, α-Methylstyrol, Styrol, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolacton, Acrylamidopropylensulfonsäure und deren Alkal-, Erdalkali- und Ammoniumsalze, MAPTAC (Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid), DADMAC, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Crotonsäure, Vinylacetamid, Vinylmethylacetamid, Vinylformamid, Acrylsäure oder Methacrylsäurederivate (beispielsweise freie Säure oder Ester), oder Acrylamidderivate oder Vinylacetat können zur Ausbildung der polymeren Hauptkette dienen.

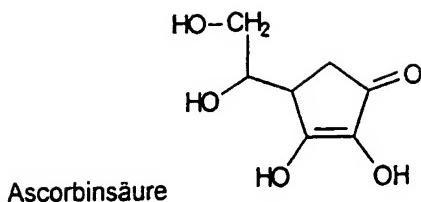
Als Basis für mindestens zwei endständige Sauerstoffatome enthaltende aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Organyleinheiten mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂ oder Abkömmlinge eines Polyglykols der Form HO-[R³-O]_k-[R⁴-O]_m-H, können bifunktionelle Alkoholkomponenten eingesetzt werden.

Dafür eignen sich insbesondere mindestens difunktionelle aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Alkohole mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂ oder ein Polyglycol der Form HO-[R³-O]_k-[R⁴-O]_m-H. Die Reste R³ und R⁴ stellen Alkyreste dar mit ei-

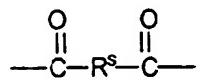
ner Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂, wobei beide Reste gleich oder verschieden sein können. Für die Koeffizienten k und m gilt: k+m ≥ 1, wobei k und m ferner so gewählt werden können, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen..

Es kann von besonderem Vorteil sein, statt difunktioneller Alkoholkomponenten tri-, tetra- oder allgemein polyfunktionelle Alkoholkomponenten einzusetzen, beispielsweise vorteilhaft gewählt aus der folgenden Gruppe:





Als Basis für mindestens zwei endständige Acylgruppen enthaltende aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Organyleinheiten mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂, beispielsweise Organyleinheiten des Schemas



können beispielsweise aromatische und lineare oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Carbonsäuren mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂ oder dessen Anhydride eingesetzt werden, beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-dicarbonsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Adipinsäure, Bernsteinäure, Glutarsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Brassylsäure eingesetzt werden. Auch Kombinationen aus mehreren verschiedenen Säurekomponenten sind als Monomereinheit im beanspruchten Zielmolekül möglich.

Als sulfongruppenhaltige Monomere eignen sich sulfonierte aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Dialkohole, Disäuren bzw deren Ester, wie beispielsweise Sulfo-benzenäure, 5-Sulfoisophthalsäure oder deren Alkali- oder Erdalkalisalze oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetraalkylammoniumsalze mit C₁ bis C₂₂-Alkylresten. Unter den Alkalalisalzen sind insbesondere Lithium- und Natriumsalze bevorzugt.

Weiterhin kommen aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Amine mit C₁ bis C₂₂ Alkyl- bzw Arylresten und/oder aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Monocarbonsäuren mit C₁ bis C₂₀₀ Alkyl- oder Arylresten und/oder Polyalkoxyverbindungen der Form -O-[R⁷-O]_q-[R⁸-O]_r-X, wobei die Reste R⁷ und R⁸ Alkylreste, die gleich oder verschieden sein können eine Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂ darstellen und der

Rest X sowohl Wasserstoff als auch aliphatischer Natur mit C₁ - C₂₂ sein kann und die Koeffizienten q und r : q+r ≥ 1 sind, zum Einsatz.

Ebenso geeignet sind sulfonierte Mono- oder Polyethylenglykole oder bevorzugt deren Alkali- oder Erdalkalisalze: (H-(O-CH₂-CH₂)_s-SO₃R¹ mit s ≥ 1 wobei s ferner so gewählt werden kann, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.)

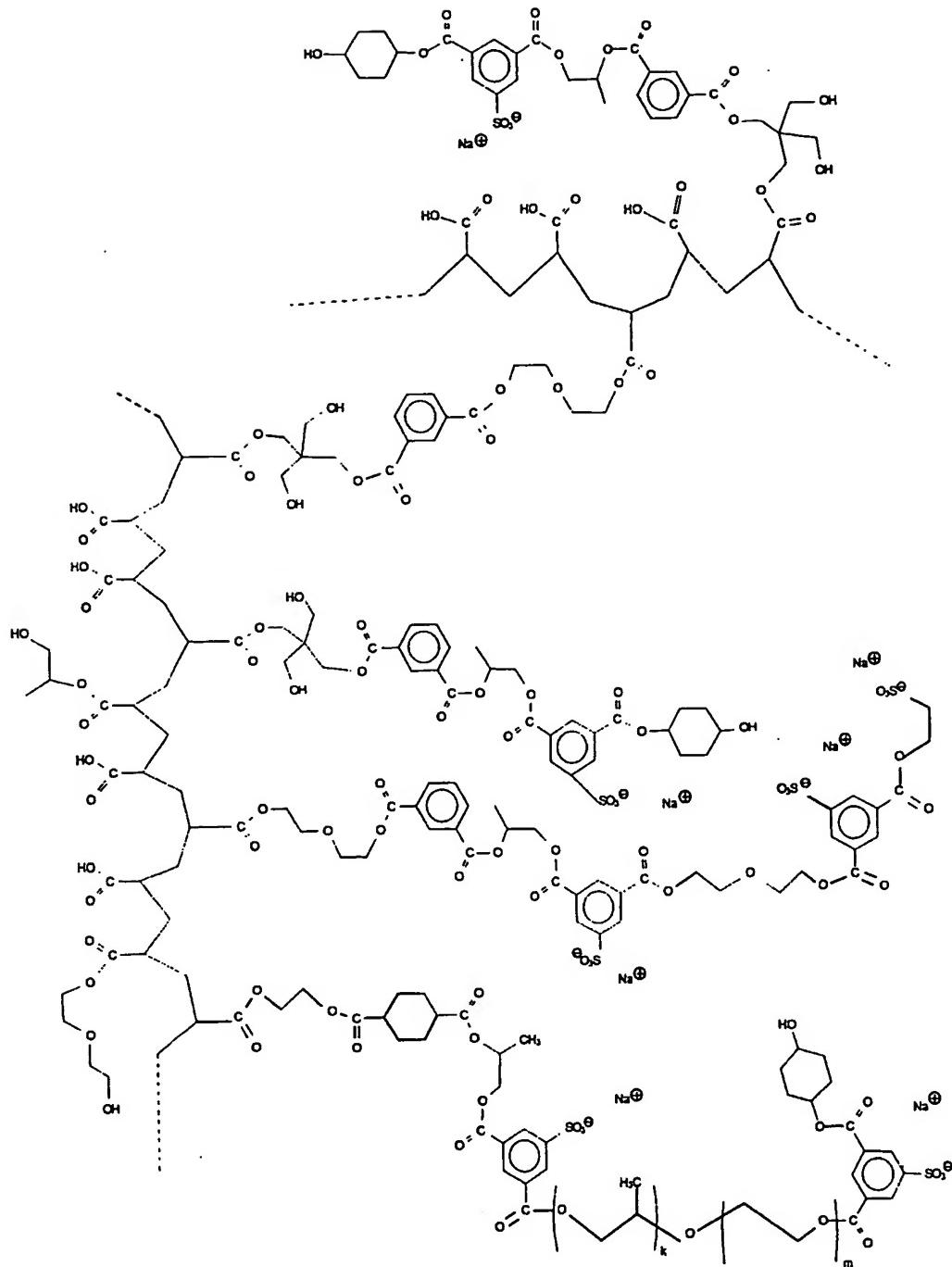
Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester werden die zur Ausbildung der Seitenkette eingesetzten Alkohole und Säuren bzw Ester vorteilhaft in den molaren Verhältnissen von 1:1 bis etwa 10:1 (1 bzw. 10 Teile Di- oder Polyol) eingesetzt und der sich bildende Alkohol und Wasser und die Überschüßkomponente nach erfolgter Kondensation destillativ entfernt. Im Zielmolekül liegen Alkohol- und Säurekomponenten vorzugsweise im ungefähren stöchiometrischen Verhältnis 1:1 vor.

Der Anteil der sulfonsäureresthaltigen Säurekomponenten beträgt 1 bis 99 mol.-%, bevorzugt 10 bis 40 besonders bevorzugt 15 bis 25 mol.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Carbonsäuren.

Sehr günstige anwendungstechnische Eigenschaften haben die sulfongruppenhaltigen Polyester der allgemeinen Formel I, wenn als Diolkomponenten 1,2-Propandiol und/oder Diethylenglycol und/oder Cyclohexandimethanol, als Carbonsäuren Isophthalsäure auch mit 1,3-Cyclohexandicarbonsäure oder auch mit 2,6-Naphthalindicarbonsäure oder auch mit Adipinsäure und als sulfogruppenhaltige Reste 5-Sulfoisophthalsäure-Natriumsalz, das Natriumsalz der Isethionsäure eingesetzt werden.

Nachfolgend ist ein Ausschnitt aus einem erfindungsgemäßen Kammpolymermolekül aufgeführt, wobei eine Polyacrylsäurekette das Rückgrat des Kammpolymermoleküls bildet. Die Säurefunktionen sind mit Polyolen verestert, welche ihrerseits mit einer Säurefunktion von Isophthalsäuremolekülen verestert sind. Weitere Polyole, von denen sich Strukturelemente dieses Polymermoleküls herleiten sind Pentaerythritol, 1,2-Propandiol. Als sulfonatgruppenhaltiges Agens, von dem sich Strukturelemente des Polymermoleküls herleiten, dient beispielsweise das 5-Sulfoisophthalsäuredialkylester-Na-Salz.

Aus Gründen der Reaktionsführung, welche dem Fachmann bekannt sind, herrscht im Zielpolymer keine absolute Einförmigkeit der Substitution vor, vielmehr ist von einer gewissen statistischen Verteilungsbreite der Substitution auszugehen. Ferner werden bestimmte reaktive Molekülgruppierungen auch zu Vernetzung zweier oder mehrerer Polymerketten zu einem mehr oder weniger komplexen Netzwerk zu beobachten sein, wie es das nachfolgende Molekülschema auch darzustellen versucht.



Die erfindungsgemäß einzusetzenden, sulfonhaltigen Polyester sind farblose bis gelbliche, geruchsneutrale Feststoffe. Sie sind in Wasser und Alkoholen gut löslich. Sie können vorteilhaft in kosmetische Zubereitungen zur Festigung der Haare eingearbeitet werden.

Die Herstellung erfindungsgemäßer Kammpolymere erfolgt vorteilhaft, indem ein oder mehrere mehrfunktionelle Alkohole mit einer sulfonsäuregruppenhaltigen, mindestens zwei Carboxylgruppen enthaltenden Substanz, beispielsweise 5-Sulfoisophthalsäuredimethylester-Na-Salz, gegebenenfalls einer weiteren mindestens zwei Carboxylgruppen enthaltenden Substanz und einem Polymer mit einer oder mehreren Polycarbon-säuren, beispielsweise Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure zusammengegeben, erhitzt und den üblichen Aufbereitungsschritten unterworfen werden.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die erfindungsgemäßen wasserlöslichen und/oder wasserdispersierbaren Kammpolymeren, bestehend aus einer Polyacrylsäure-enthaltenden Polymerhauptkette und sulfongruppen-haltigen Polyester-Seitenarmen daher in kosmetische, insbesondere haarkosmetische Zubereitungen eingearbeitet.

Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen ver-wendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weichmachende, an-feuchtende und/oder feuchthalrende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alko-hole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Siliconederivate.

In kosmetischen Zubereitungen zur Festigung der Haare, wie z.B. Haarsprays, Haarlacke, Schaumfestiger, Flüssigfestiger, Stylinggele usw., können die erfindungsgemäß einzusetzenden Kammpolymere vorzugsweise in Konzentrationen von 0.5 bis 30 Ge-wichtsprozent eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Festigung der Haare können als Haarsprays oder Schaumaerosole vorliegen und die dafür üblichen und dem Stand der Technik entsprechenden Zusätze enthalten, sofern eine entsprechende Kompatibilität vorliegt. Dies sind beispielsweise weitere Lösungsmittel wie niedere Polyalkohole und deren toxikologisch verträglichen Ether und Ester, Weichmacher, leicht- und schwerflüchtige Silicone, leicht- und schwerflüchtige verzweigte bzw. unverzweigte Kohlenwasserstoffe, Emulgatoren, Antioxidantien, Wachse, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Konsistenzgeber, Antistatika, UV-Absorber, Parfums, usw.

Soll die erfindungsgemäße Zusammensetzung als Haarspray oder Schaumaerosol verwendet werden, so wird in der Regel ein Treibmittel zugesetzt. Übliche Treibmittel sind niedere Alkane, beispielsweise Propan, Butan oder Isobutan, Dimethylether, Stickstoff, Stickstoffdioxid oder Kohlendioxid oder Gemische aus diesen Substanzen.

Bei Verwendung in mechanischen Sprüh- oder Schaumvorrichtungen, beispielsweise Sprühpumpen oder manuellen Schaumpumpen bzw. Squeeze-systemen, kann das Treibmittel in der Regel entfallen.

Die wässrigen erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten gegebenenfalls vorteilhaft Alkohole, Diole oder Polyoole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z.B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z.B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.

Im technischen Sinne werden unter Gelen verstanden: Relativ formbeständige, leicht verformbare disperse Systeme aus zumindest zwei Komponenten, welche in der Regel aus einem - meist festen - kolloid zerteilten Stoff aus langketigten Molekülgruppierungen

(z.B. Gelatine, Kieselsäure, Polysaccharide) als Gerüstbildner und einem flüssigen Dispersionsmittel (z.B. Wasser) bestehen. Der kolloidal zerteilte Stoff wird oft als Verdickungs- oder Geliermittel bezeichnet. Er bildet ein räumliches Netzwerk im Dispersionsmittel, wobei einzelne kolloidal vorliegende Partikel über elektrostatische Wechselwirkung miteinander mehr oder weniger fest verknüpft sein können. Das Dispersionsmittel, welches das Netzwerk umgibt, zeichnet sich durch elektrostatische Affinität zum Geliermittel aus, d.h., ein vorwiegend polares (insbesondere: hydrophiles) Geliermittel geliert vorzugsweise ein polares Dispersionsmittel (insbesondere: Wasser), wohingegen ein vorwiegend unpolares Geliermittel vorzugsweise unpolare Dispersionsmittel geliert.

Starke elektrostatische Wechselwirkungen, welche beispielsweise in Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Geliermittel und Dispersionsmittel, aber auch zwischen Dispersionsmittelmolekülen untereinander verwirklicht sind, können zu starker Vernetzung auch des Dispersionsmittels führen. Hydrogele können zu fast 100 % aus Wasser bestehen (neben beispielsweise ca. 0,2 - 1,0 % eines Geliermittels) und dabei durchaus feste Konsistenz besitzen. Der Wasseranteil liegt dabei in eisähnlichen Strukturlementen vor, so daß Gele daher ihrer Namensherkunft [aus lat. „gelatum“ = „Gefrorenes“ über den alchemistischen Ausdruck „gelatina“ (16. Jhd.) für nhdt. „Gelatine“] durchaus gerecht werden.

Gele gemäß der Erfindung enthalten üblicherweise Alkohole niedriger C-Zahl, z.B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin und Wasser in Gegenwart eines Verdickungsmittels, das bei ölig-alkoholischen Gelen vorzugsweise Siliciumdioxid oder ein Aluminiumsilikat, bei wäßrig-alkoholischen oder alkoholischen Gelen vorzugsweise ein Polyacrylat ist.

Bei kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen gemäß der Erfindung beispielsweise kann es sich beispielsweise auch um Shampooierungsmittel, Zubereitungen zum Fönen oder Einlegen der Haare, Zubereitungen zum Färben, um eine Frisier- oder Behandlungslotion handeln.

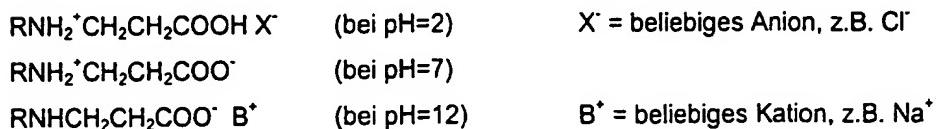
Erfindungsgemäße Zubereitungen können sich gegebenenfalls vorteilhaft durch einen Gehalt an Tensiden auszeichnen. Tenside sind amphiphile Stoffe, die organische, unpo-

lare Substanzen in Wasser lösen können. Sie sorgen, bedingt durch ihren spezifischen Molekülaufbau mit mindestens einem hydrophilen und einem hydrophoben Molekülteil, für eine Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers, die Benetzung der Haut, die Erleichterung der Schmutzentfernung und -lösung, ein leichtes Abspülen und – je nach Wunsch – für Schaumregulierung.

Bei den hydrophilen Anteilen eines Tensidmoleküls handelt es sich meist um polare funktionelle Gruppen, beispielsweise $-COO^-$, $-OSO_3^{2-}$, $-SO_3^-$, während die hydrophoben Teile in der Regel unpolare Kohlenwasserstoffreste darstellen. Tenside werden im allgemeinen nach Art und Ladung des hydrophilen Molekülteils klassifiziert. Hierbei können vier Gruppen unterschieden werden:

- anionische Tenside,
- kationische Tenside,
- amphotere Tenside und
- nichtionische Tenside.

Anionische Tenside weisen als funktionelle Gruppen in der Regel Carboxylat-, Sulfat- oder Sulfonatgruppen auf. In wässriger Lösung bilden sie im sauren oder neutralen Milieu negativ geladene organische Ionen. Kationische Tenside sind beinahe ausschließlich durch das Vorhandensein einer quarternären Ammoniumgruppe gekennzeichnet. In wässriger Lösung bilden sie im sauren oder neutralen Milieu positiv geladene organische Ionen. Amphotere Tenside enthalten sowohl anionische als auch kationische Gruppen und verhalten sich demnach in wässriger Lösung je nach pH-Wert wie anionische oder kationische Tenside. Im stark sauren Milieu besitzen sie eine positive und im alkalischen Milieu eine negative Ladung. Im neutralen pH-Bereich hingegen sind sie zwitterionisch, wie das folgende Beispiel verdeutlichen soll:



Typisch für nicht-ionische Tenside sind Polyether-Ketten. Nicht-ionische Tenside bilden in wässrigem Medium keine Ionen.

A. Anionische Tenside

Vorteilhaft zu verwendende anionische Tenside sind

Acylaminosäuren (und deren Salze), wie

1. Acylglutamate, beispielsweise Natriumacylglutamat, Di-TEA-palmitoylaspartat und Natrium Caprylic/ Capric Glutamat,
2. Acylpeptide, beispielsweise Palmitoyl-hydrolysiertes Milchprotein, Natrium Cocoyl-hydrolysiertes Soja Protein und Natrium-/ Kalium Cocoyl-hydrolysiertes Kollagen,
3. Sarcosinate, beispielsweise Myristoyl Sarcosin, TEA-lauroyl Sarcosinat, Natrium-lauroylsarcosinat und Natriumcocoylsarkosinat,
4. Taurate, beispielsweise Natriumlauroyltaurat und Natriummethylcocoyletaurat,
5. AcylLactylate, lauroyllactylat, Caproyllactylat
6. Alaninate

Carbonsäuren und Derivate, wie

1. Carbonsäuren, beispielsweise Laurinsäure, Aluminiumstearat, Magnesiumalkanoat und Zinkundecylenat,
2. Ester-Carbonsäuren, beispielsweise Calciumstearoyllactylat, Laureth-6 Citrat und Natrium PEG-4 Lauramidcarboxylat,
3. Ether-Carbonsäuren, beispielsweise Natriumlaureth-13 Carboxylat und Natrium PEG-6 Cocamide Carboxylat,

Phosphorsäureester und Salze, wie beispielsweise DEA-Oleth-10-Phosphat und Dilaureth-4 Phosphat,

Sulfonsäuren und Salze, wie

1. Acyl-isethionate, z.B. Natrium-/ Ammoniumcocoyl-isethionat,
2. Alkylarylsulfonate,
3. Alkylsulfonate, beispielsweise Natriumcocosmonoglyceridsulfat, Natrium C₁₂₋₁₄ Olefin-sulfonat, Natriumlaurylsulfoacetat und Magnesium PEG-3 Cocamidsulfat,
4. Sulfosuccinate, beispielsweise Dioctynatriumsulfosuccinat, Dinatriumlaurethsulfosuccinat, Dinatriumlaurylsulfosuccinat und Dinatriumundecylenamido MEA-Sulfosuccinat

sowie

Schwefelsäureester, wie

1. Alkylethersulfat, beispielsweise Natrium-, Ammonium-, Magnesium-, MIPA-, TIPA-Laurethsulfat, Natriummymrethsulfat und Natrium C₁₂₋₁₃ Parethsulfat,
2. Alkylsulfate, beispielsweise Natrium-, Ammonium- und TEA- Laurylsulfat.

B. Kationische Tenside

Gegebenenfalls vorteilhaft zu verwendende kationische Tenside sind

1. Alkylamine,
2. Alkylimidazole,
3. Ethoxylierte Amine und
4. Quaternäre Tenside.
5. Esterquats

Quaternäre Tenside enthalten mindestens ein N-Atom, das mit 4 Alkyl- oder Arylgruppen kovalent verbunden ist. Dies führt, unabhängig vom pH Wert, zu einer positiven Ladung. Vorteilhaft sind, Alkybetain, Alkylamidopropylbetain und Alkyl-amidopropylhydroxysulfain. Die erfindungsgemäß verwendeten kationischen Tenside können ferner bevorzugt gewählt werden aus der Gruppe der quaternären Ammoniumverbindungen, insbesondere Benzyltrialkylammoniumchloride oder -bromide, wie beispielsweise Benzylidimethylstearylammmoniumchlorid, ferner Alkytrialkylammnoniumsalze, beispielsweise beispielsweise Cetyltrimethylammnoniumchlorid oder -bromid, Alkyldimethylhydroxyethylammnoniumchloride oder -bromide, Dialkyldimethylammnoniumchloride oder -bromide, Alkylamidethyltrimethylammnoniumethersulfate, Alkylpyridiniumsalze, beispielsweise Lauryl- oder Cetylpyrimidiniumchlorid, Imidazolinderivate und Verbindungen mit kationischem Charakter wie Aminoxide, beispielsweise Alkyldimethylaminoxide oder Alkylaminoethylidimethylaminoxide. Vorteilhaft sind insbesondere Cetyltrimethylammnoniumsalze zu verwenden.

C. Amphotere Tenside

Vorteilhaft zu verwendende amphotere Tenside sind

1. Acyl-/dialkylethyleniamin, beispielsweise Natriumacylamphoacetat, Dinatriumacylamphodipropionat, Dinatriumalkylamphodiacetat, Natriumacylamphohydroxypropylsulfonat, Dinatriumacylamphodiacetat und Natriumacylamphopropionat,
2. N-Alkylaminosäuren, beispielsweise Aminopropylalkylglutamid, Alkylaminopropionsäure, Natriumalkylimidodipropionat und Lauroamphocarboxyglycinat.

D. Nicht-ionische Tenside

Vorteilhaft zu verwendende nicht-ionische Tenside sind

1. Alkohole,
2. Alkanolamide, wie Cocamide MEA/ DEA/ MIPA,
3. Aminoxide, wie Cocoamidopropylaminoxid,
4. Ester, die durch Veresterung von Carbonsäuren mit Ethylenoxid, Glycerin, Sorbitan oder anderen Alkoholen entstehen,
5. Ether, beispielsweise ethoxylierte/propoxylerte Alkohole, ethoxylierte/ propoxylerte Ester, ethoxylierte/ propoxylerte Glycerinester, ethoxylierte/ propoxylerte Cholesterine, ethoxylierte/ propoxylerte Triglyceridester, ethoxyliertes propoxyliertes Lanolin, ethoxylierte/ propoxylerte Polysiloxane, propoxylierte POE-Ether und Alkylpolyglycoside wie Laurylglicosid, Decylglycosid und Cocoglycosid.
6. Sucroseester, -Ether
7. Polyglycerinester, Diglycerinester, Monoglycerinester
8. Methylglucosester, Ester von Hydroxysäuren

Vorteilhaft ist ferner die Verwendung einer Kombination von anionischen und/oder amphoteren Tensiden mit einem oder mehreren nicht-ionischen Tensiden.

In der Regel ist im Sinne der vorliegenden Erfindung die Verwendung von anionischen, amphoteren und/oder nicht-ionischen Tensiden gegenüber der Verwendung von kationischen Tensiden bevorzugt.

Die kosmetischen und dermatologischen enthalten Wirkstoffe und Hilfsstoffe, wie sie üblicherweise für diesen Typ von Zubereitungen zur Haarpflege und Haarbehandlung verwendet werden. Als Hilfsstoffe dienen Konservierungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Verdickungsmittel, Emulgatoren, Fette, Öle, Wachse, organische Lösungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Farbstoffe oder Pigmente, deren Aufgabe es ist, die Haare oder die kosmetische oder dermatologische Zubereitung selbst zu färben, Elektroyte, Substanzen gegen das Fetten der Haare.

Unter Elektrolyten im Sinne der vorliegenden Erfindung sind wasserlösliche Alkali-, Ammonium-, Erdalkali- (unter Einbeziehung des Magnesiums) und Zinksalze anorganischer

Anionen und beliebige Gemische aus solchen Salzen zu verstehen, wobei gewährleistet sein muß, daß sich diese Salze durch pharmazeutische oder kosmetische Unbedenklichkeit auszeichnen.

Die erfindungsgemäßen Anionen werden bevorzugt gewählt aus der Gruppe der Chloride, der Sulfate und Hydrogensulfate, der Phosphate, Hydrogenphosphate und der linearen und cyclischen Oligophosphate sowie der Carbonate und Hydrogencarbonate.

Kosmetische Zubereitungen, die ein Shampooierungsmittel darstellen, enthalten vorzugsweise mindestens eine anionische, nicht-ionische oder amphotere oberflächenaktive Substanz, oder auch Gemische aus solchen Substanzen im wäßrigen Medium und Hilfsmittel, wie sie üblicherweise dafür verwendet werden. Die oberflächenaktive Substanz bzw. die Gemische aus diesen Substanzen können in einer Konzentration zwischen 1 Gew.-% und 50 Gew.-% in dem Shampooierungsmittel vorliegen.

Eine kosmetische Zubereitung in Form einer Lotion, die nicht ausgespült wird, insbesondere eine Lotion zum Einlegen der Haare, eine Lotion, die beim Fönen der Haare verwendet wird, eine Frisier- und Behandlungslotion, stellt im allgemeinen eine wäßrige, alkoholische oder wäßrig-alkoholische Lösung dar und enthält die erfindungsgemäßen Kammpolymere.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten gegebenenfalls die in der Kosmetik üblichen Zusatzstoffe, beispielsweise Parfüm, Verdicker, Farbstoffe, Desodorinantien, antimikrobielle Stoffe, rückfettende Agentien, Komplexierungs- und Sequestrierungsagentien, Perlglanzagentien, Pflanzenextrakte, Vitamine, Wirkstoffe und dergleichen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Alle Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen bezogen.

(A) HerstellungsbeispieleHerstellungsbeispiel 1

Edukt	Masse (g)
Isophthalsäure	265,81
5-Sulfoisophthalsäure, Na-Salz	118,49
Isethionsäure, Na-Salz	10,96
Polyacrylsäure *	3,00
Natriumcarbonat	0,60
Titantetraisopropylat	0,60
1,2-Propandiol	195,40
Diethylenglycol	166,95

*2 mol-OH-Gruppen, M=25.000 g/mol äquim. COOH Gruppe

Herstellweise:

In einem 2 l Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillierbrücke werden 1,2-Propandiol, Diethylenglykol, das Natriumsalz der Isethionsäure und Titantetraisopropylat vorgelegt, kurz verrührt und anschließend Natriumcarbonat und 5-Sulfoisophthalsäuredimethylester-Na-Salz, Isophthalsäure und Polyacrylsäure eingetragen. Danach wird zweimal evakuiert und mit N₂ inertisiert. Unter Rühren wird nun innerhalb von 30 min auf 170°C erhitzt. Bei ca. 173°C beginnt die Umesterung bzw. Destillation. Im Laufe von 2 Stunden wird die Innentemperatur auf 210°C, danach auf 240-250°C gesteigert und weitere 30 min kondensiert. Im Anschluß daran wird in 30 min der Druck auf < 1 mbar reduziert und 1 Stunde bei 250°C kondensiert. Anschließend wird mit N₂ belüftet und die Schmelze ausgetragen.

Herstellungsbeispiel 2

Edukt	Mol (mmol)
1,3-Cyclohexandicarbonsäure	132,80
Isophthalsäure	132,91
5-Sulfoisophthalsäure, Na-Salz	118,49
Isethionsäure, Na-Salz	10,94
Polyacrylsäure *	3,00
Natriumcarbonat	0,60
Titantetraisopropylat	0,60
1,2-Propandiol	195,40
Diethylenglykol	166,95

*2 mol-OH-Gruppen, M=25000 g/mol äquim. COOH Gruppe

Herstellweise:

In einem 2 l Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillierbrücke werden 1,2-Propandiol, Diethylenglykol, das Natriumsalz der Isethionsäure und Titantetraisopropylat vorgelegt, kurz verrührt und anschließend Natriumcarbonat und 5-Sulfoisophthalsäuredimethylester-Na-Salz, Isophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure und Polyacrylsäure eingetragen. Danach wird zweimal evakuiert und mit N₂ inertisiert. Unter Rühren wird nun innerhalb von 30 min auf 170°C erhitzt. Bei ca. 173°C beginnt die Umesterung bzw. Destillation. Im Laufe von 2 Stunden wird die Innentemperatur auf 210° C, danach auf 240-250° C gesteigert und weitere 30 min kondensiert. Im Anschluß daran wird in 30 min der Druck auf < 1 mbar reduziert und 1 Stunde bei 250° C kondensiert. Anschließend wird mit N₂ belüftet und die Schmelze ausgetragen.

Herstellungsbeispiel 3

Edukt	Mol (mmol)
2,6-Naphthalindicarbonsäure	172,95
Isophthalsäure	132,91
5-Sulfoisophthalsäure, Na-Salz	118,49
Isethionsäure, Na-Salz	10,94
Polyacrylsäure *	3,00
Natriumcarbonat	0,60
Titantetraisopropylat	0,60
1,2-Propandiol	195,40
Diethyenglykol	166,95

*2 mol-OH-Gruppen, M=25000 g/mol aquim. COOH Gruppe

Herstellweise:

In einem 2 l Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillierbrücke werden 1,2-Propandiol, Diethyenglykol, das Natriumsalz der Isethionsäure und Titantetraisopropylat vorgelegt, kurz verrührt und anschließend Natriumcarbonat und 5-Sulfoisophthalsäuredimethylester-Na-Salz, Isophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und Polyacrylsäure eingetragen. Danach wird zweimal evakuiert und mit N₂ inertisiert. Unter Rühren wird nun innerhalb von 30 min auf 170° C erhitzt. Bei ca.173° C beginnt die Umesterung bzw. Destillation. Im Laufe von 2 Stunden wird die Innentemperatur auf 210° C, danach auf 240 - 250°C gesteigert und weitere 30 min kondensiert. Im Anschluß daran wird in 30 min der Druck auf < 1 mbar reduziert und 1 Stunde bei 250° C kondensiert. Anschließend wird mit N₂ belüftet und die Schmelze ausgetragen.

Herstellungsbeispiel 4

Edukt	Mol (mmol)
Adipinsäure	161,80
Isophthalsäure	132,91
5-Sulfoisophthalsäure, Na-Salz	118,49
Isethionsäure, Na-Salz	10,94
Polyacrylsäure *	3,00
Natriumcarbonat	0,60
Titantetraisopropylat	0,60
1,2-Propandiol	195,40
Diethylenglykol	166,95

*2 mol-OH-Gruppen, M=25000 g/mol äquim. COOH Gruppe

Herstellweise:

In einem 2 l Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillierbrücke werden 1,2-Propandiol, Diethylenglykol, das Natriumsalz der Isethionsäure und Titantetraisopropylat vorgelegt, kurz verrührt und anschließend Natriumcarbonat und 5-Sulfoisophthalsäuredimethylester-Na-Salz, Isophthalsäure, Adipinsäure und Polyacrylsäure eingetragen. Danach wird zweimal evakuiert und mit N₂ inertisiert. Unter Rühren wird nun innerhalb von 30 min auf 170° C erhitzt. Bei ca. 173° C beginnt die Umesterung bzw. Destillation. Im Laufe von 2 Stunden wird die Innentemperatur auf 210° C, danach auf 240 - 250° C gesteigert und weitere 30 min kondensiert. Im Anschluß daran wird in 30 min der Druck auf < 1 mbar reduziert und 1 Stunde bei 250° C kondensiert. Anschließend wird mit N₂ belüftet und die Schmelze ausgetragen.

Herstellungsbeispiel 5

Edukt	Mol (mmol)
1,3-Cyclohexandicarbonsäure	99,20
Isophthalsäure	66,46
5-Sulfoisophthalsäure, Na-Salz	118,49
Isethionsäure, Na-Salz	10,94
Polyacrylsäure *	3,00
Natriumcarbonat	0,60
Titantetraisopropylat	0,60
1,2-Propandiol	195,40
Diethylenglykol	166,95

*2 mol-OH-Gruppen, M=25000 g/mol äquim. COOH Gruppe

Herstellweise:

In einem 2 l Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillierbrücke werden 1,2-Propandiol, Diethylenglykol, das Natriumsalz der Isethionsäure und Titantetraisopropylat vorgelegt, kurz verrührt und anschließend Natriumcarbonat und 5-Sulfophthalsäuredimethylester-Na-Salz, Isophthalsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure und Polyacrylsäure eingetragen. Danach wird zweimal evakuiert und mit N₂ inertisiert. Unter Rühren wird nun innerhalb von 30 min auf 170°C erhitzt. Bei ca. 173° C beginnt die Umesterung bzw. Destillation. Im Laufe von 2 Stunden wird die Innentemperatur auf 210° C, danach auf 240 - 250° C gesteigert und weitere 30 min kondensiert. Im Anschluß daran wird in 30 min der Druck auf < 1 mbar reduziert und 1 Stunde bei 250° C kondensiert. Anschließend wird mit N₂ belüftet und die Schmelze ausgetragen.

Herstellungsbeispiel 6

Edukt	Mol (mmol)
Isophthalsäure	265,80
5-Sulfoisophthalsäure, Na-Salz	118,49
Isethionsäure, Na-Salz	10,94
Polyacrylsäure *	3,00
Natriumcarbonat	0,60
Titantetraisopropylat	0,60
1,4-Cyclohexandimethanol	144,21
1,2-Propandiol	119,31
Diethylenglykol	166,95

*2 mol-OH-Gruppen, M=25000 g/mol äquim. COOH Gruppe

Herstellweise

In einem 2 l Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillierbrücke werden 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,2-Propandiol, Diethylenglykol, das Natriumsalz der Isethionsäure und Titantetraisopropylat vorgelegt, kurz verrührt und anschließend Natriumcarbonat und 5-Sulfoisophthalsäuredimethylester-Na-Salz, Isophthalsäure, und Polyacrylsäure eingetragen. Danach wird zweimal evakuiert und mit N₂ inertisiert. Unter Rühren wird nun innerhalb von 30 min auf 170°C erhitzt. Bei ca. 173°C beginnt, die Umesterung bzw. Destillation. Im Laufe von 2 Stunden wird die Innentemperatur auf 210° C, danach auf 240 - 250° C gesteigert und weitere 30 min kondensiert. Im Anschluß daran wird in 30 min der Druck auf < 1 mbar reduziert und 1 Stunde bei 250° C kondensiert. Anschließend wird mit N₂ belüftet und die Schmelze ausgetragen.

(B) Rezepturbeispiele:Haarsprays: Beispiele 1 - 6

	Aerosol-Haarspray starke Festigung		Aerosol-Haarspray extra starke Festigung
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Polyester gemäß Herstellungsbeispiel 1	8,00	8,00	10,00
Ethanol	40,00	25,00	25,00
Parfüm, Pflegewirkstoffe, pH-Einstellung, Konservierungsmittel, Lösungsvermittler, Korrosionsschutzmittel	q.s.	q.s.	q.s.
Dimethylether	40,00	30,00	30,00
Wasser, VES	ad 100,00		

	Aerosol- Pflegehaarspray	Nonaerosol-Haarspray extra starke Festigung	
	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Polyester gemäß Herstellungsbeispiel 2	8,00	10,00	10,00
Ethanol	40,00	-	55,00
Parfüm, Pflegewirkstoffe, pH-Einstellung, Konservierungsmittel, Lösungsvermittler, Korrosionsschutzmittel	q.s.	q.s.	q.s.
Dimethylether	40,00	-	-
Wasser, VES	ad 100,00		

Schaumfestiger: Beispiele 7 - 8

	Schaumfestiger starke Festigung	Schaumfestiger extra starke Festigung
	<u>7</u>	<u>8</u>
Polyester gemäß Herstellungsbeispiel 3	8,00	10,00
Cocamidopropylbetaïn	0,50	0,50
Parfüm, Konservierungsmittel, pH-Einstellung, Lösungsmittler	q.s.	q.s.
Propan/Butan	8,00	8,00
Wasser, VES	ad 100,00	

Stylinggele: Beispiele 9 - 10

	Stylinggel starke Festigung	Stylinggel extra starke Festigung
	<u>9</u>	<u>10</u>
Polyester gemäß Herstellungsbeispiel 4	8,00	10,00
Carbomer	0,50	0,50
Parfüm, Konservierungsmittel, Neutralisationsmittel, Lösungsmittler	q.s.	q.s.
Propylenglycol	5,00	5,00
Wasser, VES	ad 100,00	

Styling-Shampoos: Beispiel 11 - 12

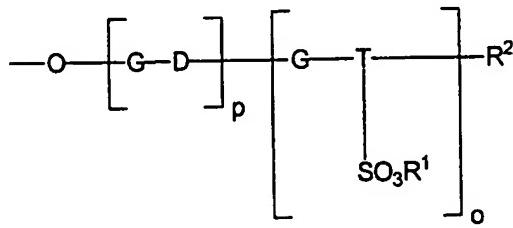
Styling-Shampoo mit Perlglanz		
	<u>11</u>	<u>12</u>
Polyester gemäß Herstellungsbeispiel 5	5,00	5,00
Natriumlaurethsulfat	11,00	11,00
Cocamidopropylbetaïn	2,50	2,50
Glycoldistearat	2,00	-
Parfüm, Konservierungsmittel, pH-Einstellung, Lösungsvermittler	q.s.	q.s.
Dimethicon Copolyol	0,50	0,50
Wasser, VES	ad 100,00	

pH einstellen auf 6,0

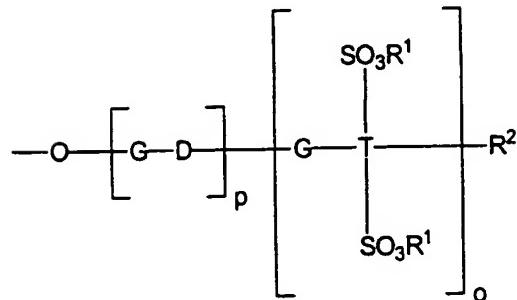
* PVP/VA Copolymer = Neutraler Filmbildner (Polyvinylpyrrolidon/Polyvinylacetat),
Luviskol VA 64 W der BASF

Patentansprüche

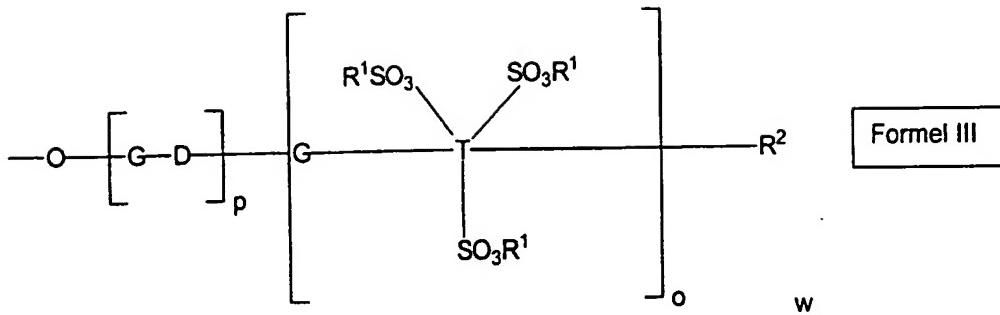
1. Wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Kammpolymere, bestehend aus einer Polymerhauptkette und mit dieser Polymerhauptkette über Estergruppen verknüpften sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarmen
2. Kammpolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihre polymere Hauptkette gewählt wird aus der Gruppe der polymeren aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäuren bzw. deren Derivaten wie beispielsweise Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und deren Ester (Ester der beiden Säuren mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit C₁ bis C₂₂), Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Polynorbonensäure.
3. Kammpolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie gewählt werden aus der Gruppe der Polyester folgender generischer Strukturformeln



Formel I



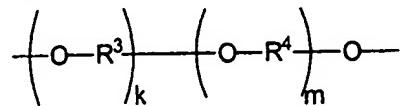
Formel II



obei p und o so gewählt werden, daß mittlere Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen, wobei der Bereich von 2.000 -100.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet,

die Polyester-Seitenketten gemäß Formel I - III vorteilhaft bestehen aus:

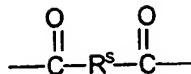
G : gewählt wird aus der Gruppe der mindestens zwei endständige Sauerstoffatome enthaltende aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organyleinheiten mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂ oder Abkömmlinge eines Polyglykols der Form HO-[R³-O)_k-(R⁴-O)_m-H, entsprechend einer Organyleinheit



wobei die Reste R³ und R⁴ Alkylenreste darstellen mit einer Kohlenstoffzahl von C₂-C₂₂, wobei beide Reste nicht notwendigerweise verschieden sein müssen.

wobei für die Koeffizienten k und m gilt: k+m ≥ 1, wobei k und m ferner so gewählt werden können, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.

D : einer mindestens zwei endständige Acylgruppen enthaltenden aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organyleinheit mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂, wobei auch Kombinationen aus mehreren verschiedenen Säurekomponenten im beanspruchten Zielmolekül enthalten sein können, beispielsweise eine Organyleinheit des Schemas



wobei R^{s} aromatische und lineare oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Bifunktionale Reste mit Kohlenstoffzahlen von C₂ bis C₂₂ darstellen kann.

T : eine Verbindung aus der Gruppe der mindestens zwei endständige Acylgruppen enthaltenden sulfonierten aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organylverbindungen

R^1 : Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Ammonium, Monoalkylammonium, Dialkylammonium, Trialkylammonium oder Tetraalkylammonium bedeuten kann, worin die Alkylpositionen der Amine unabhängig voneinander mit C₁ bis C₂₂-Alkylresten und 0 bis 3 Hydroxylgruppen besetzt sind.

R^2 : einen Molekülrest, gewählt aus den Gruppen der

- aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Aminofunktionen: (-NH-R⁵, -NR⁵₂ wobei R⁵ einen Alkyl- oder Arylrest mit C₁ bis C₂₂ darstellen kann)
- aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Monocarbonsäuregruppen: (-COOR⁶ wobei R⁶ ein Alkyl- oder Arylrest darstellt mit C₁ bis C₂₀₀)
- über Etherfunktionen verbrückten aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organylreste: (-O-R⁵)
- über Etherfunktionen verbrückenden Polyalkoxyverbindungen der Form

$$-\text{O}-[\text{R}^7\text{-O}]_q-[\text{R}^8\text{-O}]\text{-Y}$$

Die Reste R⁷ und R⁸ stellen vorteilhaft Alkylreste dar mit einer Kohlenstoffzahl von C₂-C₂₂, wobei beide Reste nicht notwendigerweise verschieden sein müssen. Der Rest Y kann sowohl Wasserstoff als auch aliphatischer Natur mit C₁-C₂₂ sein. Für die Koeffizienten q und r gilt: q+r ≥ 1.

$-\text{O}-[\text{R}^7\text{-O}]_q-[\text{R}^8\text{-O}]\text{-Y}$
 über Etherfunktionen verbrückenden einfach oder mehrfach ethoxylierten sulfonierten Organylreste oder bevorzugt deren Alkali- oder Erdalkalisalze, wie beispielsweise vorteilhaft gekennzeichnet durch die generische Strukturformel

$$-(\text{O}-\text{CH}_2\text{-CH}_2)_s\text{-SO}_3\text{R}^1$$

mit $s \geq 1$, und wobei s ferner so gewählt werden kann, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.

4. Kammpolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihre mittleren Molekulargewichte vorteilhaft zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen, besonders vorteilhaft zwischen 200 und 100.000 g/mol liegen wobei der Bereich von 1.000 - 30.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet, ganz besonders vorteilhaft von 5.000 - 15.000 g/mol.

5. Haarbehandlungsmittel mit einem wirksamen Gehalt an einem oder mehreren Kammpolymeren nach einem der Ansprüche 1 - 4.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No
PCT/EP 99/01428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G63/688

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8506 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 85-035383 XP002108579 & JP 59 230057 A (TOA GOSEI CHEM IND LTD), 24 December 1984 (1984-12-24) abstract ---	1
A	EP 0 204 234 A (HENKEL KGAA) 10 December 1986 (1986-12-10) claim 1 -----	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority (claims) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

8 July 1999

19/07/1999

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Niaounakis, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inten	and Application No
PCT/EP 99/01428	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 59230057 A	24-12-1984	JP	1614288 C	15-08-1991
		JP	2038110 B	29-08-1990
EP 0204234 A	10-12-1986	DE	3519678 A	04-12-1986
		AU	581517 B	23-02-1989
		AU	5822486 A	04-12-1986
		JP	61283620 A	13-12-1986

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01428

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G63/688

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprustoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprustoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENDE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8506 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 85-035383 XP002108579 & JP 59 230057 A (TOA GOSEI CHEM IND LTD), 24. Dezember 1984 (1984-12-24) Zusammenfassung --- EP 0 204 234 A (HENKEL KGAA) 10. Dezember 1986 (1986-12-10) Anspruch 1 -----	1
A		1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentamtsdie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert.
aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

8. Juli 1999

19/07/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.O. 5818 Patentanlagen 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Niaounakis, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interr. .tales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01428

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 59230057 A	24-12-1984	JP	1614288 C	15-08-1991
		JP	2038110 B	29-08-1990
EP 0204234 A	10-12-1986	DE	3519678 A	04-12-1986
		AU	581517 B	23-02-1989
		AU	5822486 A	04-12-1986
		JP	61283620 A	13-12-1986